



Dynamic Search: Derwent World Patents Index

Records for: **DE 2417366**

Output

Format: **Full Record**

Output as: **Browser**

display / send

Modify

refine search

back to picklist

all none **Records 1 of 1 In full Format**

☐ 1. **3/19/1**

001189167

WPI Acc No: 1974-63044V/197436

Polyethylene terephthalate moulding material - consisting of pellets and powder having higher melting point than pellets

Patent Assignee: TEIJIN CHEM LTD (TEIQ)

Number of Countries: 005 Number of Patents: 005

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
BE 812766	A	19740715				197436 B
NL 7404322	A	19741011				197443
DE 2417366	A	19741024				197444
FR 2224504	A	19741206				197505
JP 49128051	A	19731207				197510

Priority Applications (No Type Date): JP 7340225 A 19730409

Abstract (Basic): BE 812766 A

Moulding material consists of is not >94 wt.% (I) polyethylene terephthalate pellets, and is not <6 wt.% (II) fine particles of polyethylene terephthalate having an m.pt. at least 20 degrees C above that of (I). The intrinsic viscosity of (I) and (II) is <1.0. (II) has a m.pt. of >=285 degrees C, and an average particle size of <50 mu. (II) is prepd. by (a) heat treating fine particles of polyethylene terephthalate at a temp. >255 degrees C in an inert gas atmos., in order to raise its m.pt. to >285 degrees C, and (b) pulverising the treated polyethylene terephthalate. The initial polyethylene terephthalate is pref. oriented by drawing. It is easily injection moulded to articles having an excellent surface, and high crystallinity and dimensional stability. The articles can be easily demoulded.

Title Terms: POLYETHYLENE; TEREPHTHALATE; MOULD; MATERIAL; CONSIST; PELLET; POWDER; HIGH; MELT; POINT; PELLET

Derwent Class: A23

International Patent Class (Additional): B29B-003/00; C08F-000/00;

C08G-017/04; C08G-039/04; C08G-053/00

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A05-E04C; A11-A02; A11-B12

Polymer Fragment Codes (PF):

001 012 02& 03& 03- 038 043 143 144 155 163 166 169 170 171 308 309 311
 329 331 338 357 368 386 393 398 402 408 409 428 441 447 456 461 463
 479 494 512 541 542 547 551 556 560 561 567 573 575 577 578 580 592
 593 597 602 604 608

©1997-2001 The Dialog Corporation -

⑤1

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

C 08 g, 39/02

C 08 g, 53/14

DEUTSCHES



PATENTAMT

⑤2

Deutsche Kl.:

39 b5, 39/02

39 b5, 53/14

⑩

⑪

⑫

⑬

⑭

Offenlegungsschrift 2 417 366

Aktenzeichen: P 24 17 366.8-44

Anmeldetag: 9. April 1974

Offenlegungstag: 24. Oktober 1974

Ausstellungspriorität: —

⑮

Unionspriorität

⑯

Datum:

9. April 1973

⑰

Land:

Japan

⑱

Aktenzeichen:

40225-73

⑤4

Bezeichnung:

Formmasse und Verfahren zur Herstellung von Formkörpern

⑥1

Zusatz zu:

—

⑥2

Ausscheidung aus:

—

⑦1

Anmelder:

Teijin Chemicals Ltd., Tokio

Vertreter gem. § 16 PatG:

Wiegand, E., Dr.; Niemann, W., Dipl.-Ing.;
Kohler, M., Dipl.-Chem. Dr.; Gernhardt, C., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte,
8000 München u. 2000 Hamburg

⑦2

Als Erfinder benannt:

Watase, Hideo, Hino, Tokio; Shigetomi, Koji, Mihara,
Hiroshima (Japan)

Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

DT 2 417 366

DR. E. WIEGAND DIPL.-ING. W. MEIMANN
DR. M. KOHLER DIPL.-ING. C. GERNHARDT

MÜNCHEN HAMBURG

409843/1140

Formkörper aus Polyäthylenterephthalat mit hohem Ausmass an Kristallinität besitzen eine hohe Wärmeverformungstemperatur (beispielsweise beträgt die Wärmeverformungstemperatur, gemessen nach ASTM-648, 200° C oder mehr und erreicht häufig sogar 240° C). Diese Gegenstände besitzen demnach ausgezeichnete Dimensionsstabilität.

Im Gegensatz zu seinem hochkristallinen Charakter besitzt Polyäthylenterephthalat andererseits eine hohe Kristallisationstemperatur, die sich aus einer hohen Übergangstemperatur zweiter Ordnung ergibt. Aus diesem Grund ist es im allgemeinen schwierig, lediglich durch Spritzguss Formkörper mit einem ausreichenden Ausmass an Kristallinität zu erhalten, die sich für praktische Anwendungen gut eignen. Das heisst, Formkörper aus Polyäthylenterephthalat, die nur durch Spritzguss erhalten wurden, haben schlechte Oberflächenhärte und neigen leicht zur Verformung sowohl hinsichtlich der Gestalt als auch der Dimension, wenn sie bei einer höheren Temperatur als der Übergangstemperatur zweiter Ordnung, wo Kristallisation fortschreiten kann, verwendet werden. Beispielsweise ist die Oberfläche von Gegenständen, die durch eine Kaltverformung bei einer Temperatur von etwa 50 bis 70° C geformt wurden, auf Grund von Abschreckung (oder rascher Kühlung) transparent, während seine Innenseite milchig opak ist, da die Kristallisation zu einem gewissen Ausmass auf Grund langsamer Kühlung fortschreiten kann. Somit besitzen die geformten Gegenstände nicht-einheitliche Eigenschaften an der Oberfläche und im Innern und können nicht für den praktischen Gebrauch dienen, wenn sie nicht einer weiteren Wärmebehandlung unterzogen werden, um die Kristallisation zu befriedigen.

und die Dimensionsstabilität zu verbessern. Hier verursacht jedoch wiederum die Wärmebehandlung, die Deformation des geformten Gegenstandes.

In einem anderen Fall, wo beispielsweise eine übliche Art einer Formungsmaschine für thermoplastische Harze, nämlich eine Form mit einer Formtemperatur von 75 bis 120° C für spritzgussgeformte Gegenstände verwendet wird, besitzen die geformten Gegenstände eine genarbte Oberfläche, wenn die Kristallisation teilweise fortschreitet und zusätzlich besitzen sie schlechte Freigabeeigenschaften von der Form. Die Verwendung einer Form mit einer Formtemperatur von 140° C oder mehr zusammen mit der Verlängerung eines Formzyklus würde dem Formkörper ein grösseres Ausmass an Kristallisation erteilen, jedoch ist die Verwendung einer derartigen Form mit einer Formtemperatur von 140° C oder mehr nicht allgemein anwendbar und auch nicht zweckmässig, da sie die Leistungsfähigkeit verschlechtert.

Um diese Nachteile zu beseitigen, wurde heutzutage im allgemeinen eine Formungsmethode unter Anwendung einer Formmasse verwendet, die anorganische Substanzen mit einer Kernbildungsfunktion, wie beispielsweise feine Talkteilchen, enthält. Diese Methode liefert tatsächlich Formkörper mit einem beträchtlich verbesserten Ausmass an Kristallinität im Vergleich zu solchen, die ohne Zusatz der anorganischen Substanz erhalten wurden, jedoch kann diese Methode noch nicht als vorteilhaft durchführbares Verfahren angesehen werden, denn dieses Verfahren erfordert in den meisten Fällen noch komplizierte Arbeitsgänge zur Formung der Gegenstände zunächst durch eine Kaltverformung (etwa 70° C) und anschliessend eine Wärmebehandlung des geformten Gegenstandes bei 120° C

oder mehr, um das Ausmass an Kristallinität zu verbessern. Ausserdem ergibt der Zusatz anderer anorganischer Substanzen zu der Verbindung, wie beispielsweise Talk, einen Nachteil hinsichtlich der Herabsetzung des Polymerisationsgrades von Polyäthylenterephthalat bei der Schmelzverformung zu einem beträchtlichen Ausmass.

Eine Aufgabe der Erfindung besteht daher in der Beseitigung der vorstehend aufgeführten Nachteile der bisherigen Methoden und in einer Polyäthylenterephthalat aufweisenden Formmasse, die ausgezeichnete Eigenschaften, einen ausreichenden Kristallinitätsgrad sowie hohe Dimensionsstabilität der erhaltenen Formkörper gewährleistet.

Eine andere Aufgabe der Erfindung besteht in einem Formungsverfahren unter Verwendung der oben erwähnten Formmasse mit hoher Formfähigkeit.

Weitere Aufgaben der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung.

Es wurden intensive Untersuchungen auf Grund der Annahme durchgeführt, dass weitbessere Ergebnisse durch Zugabe eines Keim- bzw. Kernbildungsmittels aus einer dem geschmolzenen Polyäthylenterephthalat ähnlichen Substanz gegenüber einer Fremdschubstanz, wie Talk, erhalten werden könnten, um die oben erwähnten Ziele zu verwirklichen. Es wurde nun gefunden, dass es bei einem Schmelzverformen von Polyäthylenterephthalat praktisch notwendig ist, dass feine Teilchen aus Polyäthylenterephthalat mit einem hohen Schmelzpunkt gleichzeitig in der geschmolzenen Verbindung, ohne darin geschmolzen zu sein, vorliegen.

Die Erfindung liefert somit eine Formmasse, die Pellets aus Polyäthylenterephthalat und feine Polyäthylenterephthalat-Teilchen mit einem Schmelzpunkt von wenig-

stens etwa 20° C höher als demjenigen der Pellets aufweist, und sie liefert ferner ein Formungsverfahren, bei dem diese Masse in plastifiziertem Zustand unter Bedingungen, bei denen die hochschmelzenden feinen Teilchen aus Polyäthylenterephthalat praktisch nicht geschmolzen werden, angewendet wird.

Allgemein ergeben Formkörper aus Polyäthylenterephthalat ganz ausgezeichnete mechanische Eigenschaften, wenn die Eigenviskosität des verwendeten Polymeren 0,5 oder mehr beträgt. Somit sind die erfindungsgemäss eingesetzten Polyäthylenterephthalat-Pellets vorzugsweise aus einem derartigen Polymeren aufgebaut. Das Polymere ist jedoch nicht notwendigerweise ein Homopolymeres aus Äthylenterephthalat. So lang, als die Kristallisation nicht verhindert werden kann, kann es aus einem Äthylenterephthalat-Copolymeren, das mit einer begrenzten Menge einer dritten Komponente copolymerisiert ist oder einem Gemisch aus einem Äthylenterephthalat-Homopolymeren und einem Äthylenterephthalat-Copolymeren bestehen.

Zur Formung geeignete Polyäthylenterephthalat-Pellets besitzen im allgemeinen einen Schmelzpunkt von etwa 260° C nach mehrstündiger Trocknung bei 150 bis 180° C für die Formung. In einem Schmelzformverfahren werden die Pellets auf etwa 280° C und bevorzugt etwa 285° C oder mehr erhitzt, so dass eine glatte Formung in plastifiziertem Zustand gewährleistet ist. Andererseits sollen die hochschmelzenden feinen Polyäthylenterephthalat-Teilchen der Erfindung, die zu der Formmasse zur Förderung der Kristallisation zugesetzt werden, in einem kristallinen Zustand in dem geschmolzenen Polyäthylenterephthalat ungeschmolzen bleiben. Daher sollten die hochschmelzenden feinen Polyäthylenterephthalat-Teilchen einen Schmelzpunkt von wenig-

stens etwa 20° C, bevorzugt wenigstens etwa 25° C höher als der Schmelzpunkt der Pellets, d. h. einen Schmelzpunkt von wenigstens etwa 280° C, bevorzugt wenigstens etwa 285° C aufweisen. Bei einem Spritzgussverfahren von glasfaserverstärktem Polyäthylenterephthalat erreicht die Temperatur des geschmolzenen Polymeren etwa 285° C auf Grund der Reibungswärme. In einem derartigen Fall sollten hochschmelzende feine Teilchen aus Polyäthylenterephthalat mit einem Schmelzpunkt von mehr als etwa 285° C zu den Pellets aus Polyäthylenterephthalat zur Formung zugegeben werden.

Die hochschmelzenden feinen Polyäthylenterephthalat-Teilchen können beispielsweise durch Wärmebehandlung von Polyäthylenterephthalat mit einem Schmelzpunkt von etwa 260° C bei 250° C oder mehr zur Erhöhung ihres Schmelzpunktes auf bis zu 280° C oder mehr und anschliessendes Pulverisieren zu feinen Teilchen mit einer mittleren Teilchengrösse von 50 μ oder weniger hergestellt werden.

Polyäthylenterephthalat, das in dem obigen Verfahren wärmebehandelt werden soll, muss nicht unbedingt ein Äthylenterephthalat-Homopolymeres sein. So lang der Schmelzpunkt durch die Wärmebehandlung erhöht werden kann, kann es ein Äthylenterephthalat-Copolymeres, das mit einer begrenzten Menge einer dritten Komponente copolymerisiert ist oder ein Gemisch aus Polyäthylenterephthalat-Homopolymerem und einem Polyäthylenterephthalat-Copolymerem sein und es kann ferner eine kleine Menge verschiedener Stabilisatoren, Pigmente, Tone, Titanoxid, Glasfasern und dgl. enthalten.

Der Schmelzpunkt des Polyäthylenterephthalats kann langsam erhöht werden, indem es bei einer hohen Temperatur von wenigstens 250° C wärmebehandelt wird. Der Schmelz-

punkt kann weiter durch Steigerung der Wärmebehandlungstemperatur erhöht werden, so lang das Polyäthylenterephthalat nicht schmilzt. Um den Schmelzpunkt über 285°C zu bringen, sollte daher die Wärmebehandlung bei einer Temperatur von mehr als 255°C , bevorzugt mehr als 265°C , durchgeführt werden.

Die Ausführung der Erhöhung des Schmelzpunktes durch Wärmebehandlung variiert auch in Abhängigkeit von der feinen Struktur des verwendeten Polyäthylenterephthalats. Orientiertes Polyäthylenterephthalat führt zu einem rascheren Anstieg des Schmelzpunktes als ungestrecktes oder praktisch nicht-orientiertes Polyäthylenterephthalat. Vorzugsweise wird Polyäthylenterephthalat vorher durch bekannte Mittel uniaxial oder biaxial orientiert oder durch Walzen gepresst, um Filme, Fasern, Folien, Rohre bzw. Schläuche, Stäbe und dgl. zu bilden und es wird dann in diesen Formen oder nach Pulverisierung oder Grobzerkleinerung der Wärmebehandlung unterzogen.

Es wird bevorzugt, das Polyäthylenterephthalat vor der Wärmebehandlung mehrere Stunden einer Trocknungsbehandlung bei 150 bis 180°C zu unterziehen. Der Schmelzpunkt von üblichem Polyäthylenterephthalat variiert etwas in Abhängigkeit von seiner Vorgeschichte, liegt jedoch im allgemeinen bei etwa 260°C nach der Trocknungsbehandlung. Somit wird zunächst die Wärmebehandlung vorzugsweise bei 260°C oder darunter durchgeführt, um zu verhindern, dass das Polyäthylenterephthalat schmilzt und mit Erhöhung des Schmelzpunktes sollte die Wärmebehandlungstemperatur langsam erhöht werden. Wenn beispielsweise ein rohrförmiger Gegenstand aus Polyäthylenterephthalat mit einer Eigenviskosität von $0,625$ (Schmelzpunkt von 261°C), der durch Strecken auf das 3,8fache hergestellt

wurde, bei 260°C während 24 Stunden in einer Stickstoffatmosphäre wärmebehandelt wird, ergibt sich ein Schmelzpunkt von 281°C , und der Schmelzpunkt wird durch weitere Wärmebehandlung bei 270°C während 48 Stunden auf 289°C erhöht. In gleicher Weise ermöglicht eine zweistufige, dreistufige oder mehrstufige Vielstufenwärmebehandlung eine einfache Herstellung von Polyäthylenterephthalat mit einem Schmelzpunkt von 290°C oder mehr. Jedoch liegt der praktisch erreichbare maximale Schmelzpunkt bei etwa 285°C , da eine Wärmebehandlung bei einer übermässig hohen Temperatur über einen übermässig langen Zeitraum leicht zu erheblicher Verfärbung und Zersetzung des verwendeten Polymeren führt.

Polyäthylenterephthalat mit einem grösseren Molekulargewicht neigt zur Beständigkeit gegenüber der Erhöhung des Schmelzpunktes durch Wärmebehandlung. Wenn die oben erwähnte auf das 3,8fache gestreckte rohrförmige Probe der Wärmebehandlung unter vermindertem Druck unterworfen wird, so dass die Polykondensationsreaktion gefördert wird, liegt der Schmelzpunkt nach 24stündiger Wärmebehandlung bei 260°C bei einem Wert von 274°C und der Schmelzpunkt nach 48stündiger weiterer Wärmebehandlung bei 270°C geht auf 276°C . Jedoch erhöht die Wärmebehandlung über einen ausgedehnteren Zeitraum den Schmelzpunkt kaum weiter, wenn nicht der Polymerisationsgrad herabgesetzt wird, so dass die Eigenviskosität auf etwa 1,0 oder weniger verringert wird. Die Wärmebehandlung unter Polykondensationsreaktionsbedingungen, die eine Zunahme des Molekulargewichts des Polyäthylenterephthalats ermöglicht, sollte vorzugsweise vermieden werden, da die Pulverisierung des erhärteten Polyäthylenterephthalats gleichfalls schwieriger wird.

Um eine Verfärbung und merkliche Zersetzung des Polyäthylenterephthalats durch Erwärmen zu verhindern, wird es bevorzugt, dass die Wärmebehandlung in einer Atmosphäre eines Inertgases, beispielsweise Stickstoffgas, durchgeführt wird.

Durch Pulverisierung des auf diese Weise mit einem erhöhten Schmelzpunkt von wenigstens 280°C , bevorzugt wenigstens 285°C , versehenen wärmebehandelten Polyäthylenterephthalats zu einer Teilchengrösse von nicht mehr als etwa $50\text{ }\mu$, bevorzugt nicht mehr als $20\text{ }\mu$, und stärker bevorzugt nicht mehr als $6\text{ }\mu$, können die erfindungsgemäss verwendeten hochschmelzenden feinen Teilchen aus Polyäthylenterephthalat erhalten werden. Die feinen Teilchen mit einer geringeren Teilchengrösse können wirksamer gemäss der Erfindung eingesetzt werden, da sie eine bessere Dispergierbarkeit in dem geschmolzenen Polyäthylenterephthalat zur Formung ergeben. Polyäthylenterephthalat mit einem erhöhten Schmelzpunkt von wenigstens 280°C ist leicht pulverisierbar und ein Polyäthylenterephthalat mit einem Schmelzpunkt von wenigstens 285°C kann leichter zu feinen Teilchen pulverisiert werden. Somit wird es bevorzugt, zunächst den Schmelzpunkt durch Wärmebehandlung auf einen so hohen Punkt zu erhöhen, dass eine leichtere Pulverisierung möglich ist, anstatt das Polyäthylenterephthalat vor der Wärmebehandlung zu pulverisieren. Der Schmelzpunkt der erhaltenen pulverisierten hochschmelzenden feinen Teilchen kann weiter erhöht werden, indem die Teilchen einer weiteren Wärmebehandlung unterzogen werden.

Die Pulverisierung kann in einfacher Weise unter Verwendung verschiedener Arten bekannter Pulverisiervorrichtungen, bevorzugt eine Zet-Mühle vom Pralltyp,

zu der mittleren Teilchengrösse von einigen Mikron oder einer kleineren Grösse durchgeführt werden.

Das Formmaterial der Erfindung wird durch verschiedene Methoden hergestellt, von denen einige nachfolgend erläutert werden.

(1) Die hochschmelzenden feinen Teilchen aus Polyäthylenterephthalat, die durch das oben erwähnte Verfahren erhalten werden, werden gleichmässig mit Polyäthylenterephthalat-Pellets zur Formung unter Verwendung eines Mischers, wie beispielsweise eines Umwälers, einer Mischvorrichtung und dgl., vermischt.

(2) Das so erhaltene Gemisch wird durch einen Extruder unter solchen Bedingungen, dass das hochschmelzende Polyäthylenterephthalat nicht geschmolzen wird, schmelzextrudiert und anschliessend zu Pellets unter Verwendung einer Pelletisiervorrichtung pelletisiert.

(3) Unter Verwendung eines Extruders vom Belüftungstyp wird hochschmelzendes Polyäthylenterephthalat zu dem Polyäthylenterephthalat zugegeben, schmelzextrudiert und dann durch eine Pelletisiervorrichtung pelletisiert.

(4) Die oben unter (2) erhaltenen Polyäthylenterephthalat-Pellets, welche das hochschmelzende Polyäthylenterephthalat enthalten, werden mit Pellets aus Polyäthylenterephthalat durch mechanische Mittel vermischt.

(5) Das hochschmelzende Polyäthylenterephthalat wird zu dem Polyäthylenterephthalat bei dem Herstellungsverfahren, beispielsweise dem Polymerisationsverfahren des letzteren, zugesetzt und wird pelletisiert.

(6) Unter Verwendung eines Extruders vom Belüftungstyp wird das hochschmelzende Polyäthylenterephthalat durch den Belüftungsteil des Polyäthylenterephthalats zugegeben und geschmolzen.

Selbst wenn eine äusserst geringe Menge der hochschmelzenden feinen Polyäthylenterephthalat-Teilchen zu den Pellets aus Polyäthylenterephthalat zur Formung (beispielsweise 0,05 Gew.%) zugegeben wird, trägt dies erheblich zur Förderung der Kristallisation der Formkörper bei. Die Wirkungen nehmen merklich mit Erhöhung der Menge des hochschmelzenden Polyäthylenterephthalats in dem Gemisch zu. Wenn die feinen Teilchen in einer Menge von 6 Gew.% oder mehr, bevorzugt 8 Gew.% oder mehr, zugesetzt werden, fördern sie die Kristallisation erheblich und wirken gleichzeitig als Füllstoff, um die Dimensionsstabilität der Formgegenstände weiter zu erhöhen. Darüberhinaus erhöht sich die Formbarkeit mit Zunahme der Menge der zugesetzten Teilchen. Auf diese Weise kann die Spritzgussverformung auch bei einer Temperatur von 75 bis 120° C, die eine allgemein verwendete Formgebungstemperatur ist, vereinfacht werden.

Im allgemeinen werden Formgegenstände aus Polyäthylenterephthalat leicht brüchig, wenn ein anorganisches Keimbildungsmittel zu dem Polyäthylenterephthalat zur Formung in einer Menge von 3 Gew.% oder mehr zugesetzt wird. Insbesondere wenn Talkteilchen als Keimbildungsmittel in einer Menge von 1 Gew.% oder mehr zugesetzt werden, liefert die weitere Erhöhung der Menge keine wesentliche Wirkung auf die Förderung der Kristallisation.

Wenn dagegen die hochschmelzenden feinen Polyäthylenterephthalat-Teilchen der Erfindung zugesetzt werden, führt die Erhöhung der Menge zu einer Steigerung des Effektes der Förderung der Kristallisation. Darüberhinaus bewirkt, da die feinen Teilchen aus dem gleichen Polyäthylenterephthalat mit der einzigen Ausnahme des höheren Schmelzpunktes bestehen, die Erhöhung der zugesetzten

Menge keinerlei merkliche Zunahme von sprödem Bruch wie im Fall der üblichen Arten von Keimbildungsmitteln aus Fremdsubstanzen.

Gemäss der Erfindung können somit die hochschmelzenden feinen Polyäthylenterephthalat-Teilchen in einem Gewichtsprozentgehalt von einigen Zehn (several tens) zugesetzt werden und sie können gleichzeitig zusätzlich zu der Funktion als Keimbildungsmittel als Füllstoff wirken. Die obere Grenze der Menge hängt von der Handhabungsfähigkeit der Schmelzform ab und variiert mit der Art der verwendeten Formmaschine oder der verwendeten Formungsmethode.

Bei der Schmelzverformung unter Verwendung der erfindungsgemässen Formmasse wird es bevorzugt, die Formmasse einer Trocknungsbehandlung bei 150 bis 180° C während mehrerer Stunden vor der Formgebung zu unterziehen. Die Formmasse kann so wie sie ist oder nach Pulverisierung durch Vorrichtungen, wie beispielsweise einen Zerkleinerer, zur Formgebung verwendet werden. Die Formung kann unter Anwendung verschiedener Arten von an sich bekannten Formungsmaschinen durchgeführt werden, wie beispielsweise eine Spritzgussmaschine, eine Extrudierformmaschine und dgl.

Bei Durchführung der Schmelzformung sollten jedoch die Formungsbedingungen so eingestellt werden, dass die feinen Teilchen praktisch nicht geschmolzen werden, da, wenn andererseits die feinen Teilchen geschmolzen werden, die Aufgabe der Erfindung nicht erreicht werden kann. Zu diesem Zweck ist es wichtig, die Temperaturbedingungen der Schmelzverformung, beispielsweise die Zylindertemperatur, Düsentemperatur und dgl., so zu regeln, dass sie bei einer niedrigeren Temperatur als der Schmelzpunkt

der hochschmelzenden feinen Polyäthylenterephthalat-Teilchen gehalten werden. Es kann jedoch kaum ein Fall auftreten, wo die feinen Teilchen vollkommen geschmolzen werden, wenn sie durch einen etwas über dem Schmelzpunkt liegenden Temperaturbereich hindurchgeführt werden, da ein gewisser Zeitraum vor dem Schmelzen erforderlich ist. Dies variiert natürlich mit der Verweilzeit.

Es kann somit eine Produktion von Spritzgussgegenständen oder durch Extrudieren geformten Gegenständen mit ausgezeichnetem Kristallinitätsgrad und ausgezeichneter Dimensionsstabilität herbeigeführt werden. In dem Fall, da anorganische Keimbildungsmittel, wie beispielsweise Talkpulver, zu einer Polyäthylenterephthalat-Verbindung zugesetzt werden, weisen die durch Spritzguss erhaltenen Gegenstände bei normaler Formtemperatur von 75 bis 120° C eine genormte Oberfläche und schlechte Formfreigabe auf. Dagegen liefert die Formungsmethode der Erfindung unter Verwendung der hochschmelzenden feinen Polyäthylenterephthalat-Teilchen als Keimbildungsmittel eine wirksame Produktion an Formgegenständen mit ausgezeichneter Oberflächengüte und ausgezeichneter Formfreigabe selbst bei Anwendung einer Form in einer Formtemperatur von 75 bis 120° C.

In Abhängigkeit von den jeweiligen Zwecken der Formung kann die Formmasse der Erfindung eine geeignete Menge an Verstärkungsfasern, wie beispielsweise Glasfasern, Asbestfasern und dgl.; Färbemitteln, wie beispielsweise Pigmente, Farbstoffe und dgl.; Füllstoffe, wie beispielsweise Titanoxid, Tone, Glaspulver und dgl.; Freigabemittel, wie beispielsweise Calciumstearat, Glykolmontanat und dgl.; Flammverzögerungsmittel; Stabilisatoren und die Schmelzviskosität herabsetzende Mittel, wie bei-

spielsweise Polyäthylen, Polytetramethylenterephthalat und dgl., enthalten. Speziell wird die Einarbeitung von Glasfasern in die Formmasse bevorzugt, da die Fasern in wirksamer Weise zur Verbesserung der Wärmebeständigkeit und mechanischen Festigkeit der Formkörper dienen.

Die Polyäthylenterephthalat-Pellets und hochschmelzende feine Teilchen aus Polyäthylenterephthalat aufweisende Formmasse der Erfindung und das erfindungsgemässe Formungsverfahren unter Anwendung der Masse liefern ganz erhebliche Effekte. Gemäss der Erfindung wird nämlich die Formfreigabe der Formkörper aus Polyäthylenterephthalat erheblich verbessert und die Dimensionsstabilität der Gegenstände ist im Vergleich zu solchen Gegenständen, die unter Verwendung bekannter Massen erhalten wurden, welche anorganische Keimbildungsmittel enthalten, wie in den nachfolgenden Beispielen erläutert, weit überlegen.

Somit löst die Erfindung eine der grössten Schwierigkeiten der Formbarkeit von Polyäthylenterephthalat oder die Erfindung erneuert erheblich die Aspekte der Kristallinität von Polyäthylenterephthalat bei der Schmelzformung. Gemäss der Erfindung kann daher eine grössere Vielzahl von Anwendungen erwartet werden, die im Bereich elektrischer Bestandteile bis zu allgemeinen Formgegenständen liegen.

Der in der Beschreibung verwendete Ausdruck "Schmelzpunkt" soll eine Temperatur bezeichnen, welche die maximale Schmelzspitze einer DSC-Kurve, gemessen mit einem Differentialstreu-Kalorimeter, wiedergibt. Die Messung basiert auf folgenden Bedingungen: Probenmenge = 20mg, Ausmass des Temperaturanstiegs = $10^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ und Vergleichsprobe = Aluminiumoxid.

Die folgenden Beispiele dienen zur weiteren Erläuterung der Erfindung, ohne sie zu begrenzen.

Beispiel 1

Feine Teilchen aus Polyäthylenterephthalat in Form von Pulvern mit einem Schmelzpunkt von 287°C , einer Eigenviskosität von 0,53, (berechnet auf Grund der Schmelzviskosität) und einer mittleren Teilchengrösse von $5,7\ \mu$ wurden in entsprechenden Mengen von 3 Gew.%, 6 Gew.% und 10 Gew.% getrennt zu Polyäthylenterephthalat-Pellets mit einer Eigenviskosität von 0,695 (ein Schmelzpunkt von 260°C nach 2stündigem Trocknen bei 170°C) zugegeben. Jede Masse wurde in eine Glasflasche gegeben und ausreichend durch Schütteln der Flasche vermischt.

Nach 2stündigem Trocknen bei 170°C wurde jedes Gemisch unter Bildung einer Probeplatte von 3,2 mm Stärke ($1/8$ inch) unter Bedingungen einer Zylindertemperatur von 260 bis 270°C , einer Düsentemperatur von 245°C und einer Formtemperatur von 70°C durch Spritzguss geformt. Die Temperatur des plastischen Zustands zum Zeitpunkt des Einspritzens betrug etwa 275 bis 280°C . Die zu der Masse zugesetzten hochschmelzenden feinen Polyäthylenterephthalat-Teilchen waren unter den oben erwähnten Formungsbedingungen überhaupt nicht geschmolzen.

Zum Vergleich wurde eine Probeplatte in gleicher Weise ohne Zugabe der hochschmelzenden feinen Teilchen zu der Masse hergestellt.

Die Dichte jeder Probe wurde gemessen und der Kristallisationsgrad wurde in üblicher Weise bestimmt mit der Bestimmung, dass die Dichte von vollkommen amorphem Polymeren 1,33 und diejenige von vollkommen kristalli-

siertem Polymeren 1,455 war. Die Ergebnisse der Messungen sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben.

Probe Nr.	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4
Zugesetzte Menge an feinen Teilchen, Gew.%	10	6	3	0
Kristallisations- grad, %	43	35	26	6

In der obigen Tabelle sind die Proben Nr. 1, 2 und 3 Arbeitsbeispiele der Erfindung, während Nr. 4 ein Vergleichsbeispiel ist. Wie in der Tabelle gezeigt, nimmt der Kristallisationsgrad in den Probenplatten mit zunehmender Menge der hochschmelzenden feinen Polyäthylenterephthalat-Teilchen zu. Der Kristallisationsgrad in dem Vergleichsbeispiel Nr. 4 beträgt lediglich 6 %, während nach der Erfindung der Kristallisationsgrad entsprechend erhöht ist auf 26 % in Probe Nr. 3, worin die zugesetzte Menge an feinen Teilchen 3 Gew.% beträgt, auf 35 % in Probe Nr. 2, die 6 Gew.% an feinen Teilchen enthält und erheblich bis zu 43 % in der Probe Nr. 1 bei einem Zusatz von 10 Gew.% feiner Teilchen. Diese Ergebnisse zeigen eindeutig, dass der Kristallisationsgrad mit Zunahme der zugesetzten Menge feiner Teilchen in dem Gemisch zunimmt.

Der Kristallisationsgrad einer unter den gleichen Bedingungen wie oben hergestellten Probeplatte zum Vergleich, wobei 10 Gew.% feine Polyäthylenterephthalat-Teilchen mit einem Schmelzpunkt von 287° C und einer mittleren Teilchengrösse von 20 μ zugegeben wurden, betrug 35 %.

Aus diesen Versuchen ist ersichtlich, dass der Kristallisationsgrad herabgesetzt wird, wenn feine Teilchen aus Polyäthylenterephthalat mit einer grösseren Teilchengrösse zu der Formmasse zugesetzt werden.

Beispiel 2

10 Gew.% feiner Polyäthylenterephthalat-Teilchen mit einem Schmelzpunkt von 289°C und einer mittleren Teilchengrösse von $5,5\mu$ wurden zu Polyäthylenterephthalat-Pellets mit einer Eigenviskosität von 0,561 (Schmelzpunkt von 260°C nach 2stündigem Trocknen bei 170°C), die 30 Gew.% Glasfasern (Faserlänge = 0,3 mm) enthielten, in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 zugesetzt. Dann wurde die Formmasse unter Bildung einer Probenplatte von 6,3 mm ($1/4$ inch) Stärke unter Bedingungen einer Zylinder-temperatur von 250 bis 265°C , einer Düsentemperatur von 270°C und einer Formtemperatur von 70°C durch Spritzguss geformt. Da die Formmasse Glasfasern enthielt und Reibungswärme erzeugt wurde, stieg die Temperatur des plastischen Zustands bei der Formung bis auf 285°C .

Zum Zweck des Vergleichs wurden zwei Probeplatten unter den gleichen Bedingungen wie oben ohne Zusatz der hochschmelzenden feinen Polyäthylenterephthalat-Teilchen für erstere und unter Zusatz von 2 Gew.% Talkpulver, das allgemein als hervorragendes Keimbildungsmittel für Polyäthylenterephthalat bekannt war, für letztere, anstelle der hochschmelzenden feinen Teilchen der Erfindung hergestellt.

Die entsprechenden Proben wurden einer Messung der Deformation unter Erwärmung auf 150°C bei einem Ausmass des Temperaturanstieges von 2°C/min. unter einer Be-

lastung von $18,5 \text{ kg/cm}^2$ (264 psi) unterzogen.

Die Ergebnisse der Messung sind in der folgenden Tabelle zusammen mit anderen physikalischen Eigenschaften zum Vergleich aufgeführt.

<u>Eigenschaften</u> Zugesetzte Menge feiner Teilchen (Gew.%)	Deforma- tion unter Wärme, mm	Festigkeit beim Bruch, kg/cm^2	Schlag- festig- keit* kg.cm/cm	Rockwell- Härte M-Skala
0	0,21	1080	7,2	83
10	0,03	1160	6,5	104
Talkpulver (2 Gew.%)	0,14	1050	7,5	98

* Izod-Schlag mit Kerbung

Aus der obigen Tabelle ist ersichtlich, dass die erfindungsgemässe Formmasse, welche die hochschmelzenden feinen Polyäthylenterephthalat-Teilchen enthielt, zur erheblichen Verbesserung des Kristallisationsgrades der Formgegenstände beitrug und folglich die Deformation unter Wärme erheblich herabgesetzt ist. Die Deformation unter Erwärmung auf 150°C des Formgegenstandes aus der Formmasse, die 2 Gew.% Talkpulver enthielt, beträgt 0,14 mm, während die der Formgegenstände, die aus der 10 Gew.% der hochschmelzenden feinen Polyäthylenterephthalat-Teilchen enthaltenden Formmasse hergestellt wurden, lediglich 0,03 mm betrug. Bei Talk führt selbst dessen Zugabe in einer Menge von 2 Gew.% oder mehr zu keinerlei Herabsetzung der Deformation unter Erwärmen und die Zugabe von Talk in einer übermässigen Menge verschlechtert vielmehr die Eigenschaften der Formgegenstände.

Beispiel 3

Die feinen Polyäthylenterephthalat-Teilchen mit einem Schmelzpunkt von 289°C und einer mittleren Teilchengrösse von $2,5\text{ }\mu$ wurden in entsprechenden Mengen von 5 Gew.%, 10 Gew.% und 30 Gew.% getrennt zu Polyäthylenterephthalat-Pellets mit einer Eigenviskosität von 0,561 (Schmelzpunkt von 260°C nach 2stündiger Trocknung bei 170°C), die 30 Gew.% Glasfasern (Faserlänge 0,3 mm) enthielten, zugesetzt. Jedes Gemisch wurde durch eine Umwälzvorrichtung ausreichend vermischt und 2 Stunden bei 170°C getrocknet. Dann wurde jedes Gemisch unter Bildung von Pellets unter Bedingungen einer Zylindertemperatur von 260 bis 270°C und einer Mundstücktemperatur von 265°C nach Kühlen mit Wasser durch Extrudieren geformt. Dann wurden die jeweils erhaltenen Polyäthylenterephthalat-Pellets, die hochschmelzendes Polyäthylenterephthalat enthielten, 2 Stunden bei 170°C getrocknet und unter Bildung einer Probeplatte von 6,3 mm ($1/4$ inch) Stärke unter Bedingungen einer Zylindertemperatur von 260 bis 270°C , einer Düsentemperatur von 245°C , einer Formtemperatur von 100°C und eines Kühlzeitraums von 20 Sekunden spritzgussgeformt.

Die erhaltenen Probeplatten wiesen ausgezeichnete Formfreigabe und gleichfalls ausgezeichnete Oberflächengüte auf. Die so erhaltenen Probeplatten wurden einer Messung der Deformation unter Erwärmen auf 150°C in der gleichen Weise wie in Beispiel 2 unterzogen. Die Deformation unter Erwärmen jeder Probe betrug nicht mehr als 0,001 und jede Probe besass zufriedenstellende Dimensionsstabilität. Die Bruchfestigkeit der beiden Proben, die 10 Gew.% und 30 Gew.% des hochschmelzenden Poly-

äthylenterephthalats aufwiesen, betrug 1290 bzw. 1180.

Beispiel 4

5 Gew.% feiner Polyäthylenterephthalat-Teilchen mit einem Schmelzpunkt von 287° C und einer mittleren Teilchengrösse von $5,7 \mu$ und gleichfalls 15 Gew.% feine Polyäthylenterephthalat-Teilchen mit einem Schmelzpunkt von 287° C und einer mittleren Teilchengrösse von 40μ wurden jeweils zu Polyäthylenterephthalat-Pellets mit einer Eigenviskosität von 0,561, die 30 Gew.% Glasfasern (Faserlänge 0,3 mm) enthielten, zugegeben. Jede Formmasse wurde unter Bildung einer Probeplatte von 1,6 mm ($1/16$ inch) Stärke in der gleichen Weise wie in Beispiel 3 unter Bedingungen einer Formtemperatur von 70° C bzw. 100° C bei einem Kühlzeitraum von 18 Sekunden spritzgussgeformt.

Jede Probe wurde einer Messung der Deformation unter Erwärmen unter einer Belastung von $16,5 \text{ kg/cm}^2$ (264 psi) gemäss ASTM D648 unterzogen. Danach zeigte die bei einer Formtemperatur von 70° C geformte Probe einen Wert von 200° C und die bei einer Formtemperatur von 100° C geformte Probe zeigte einen Wert von 215° C und beide Ergebnisse waren ausreichend zufriedenstellend.

Zum Zweck des Vergleichs wurde eine andere Probeplatte in der gleichen Weise unter Verwendung der Formmasse (welche die obigen Glasfasern enthielt) unter Zusatz von 2 Gew.% Talk bei einer Formtemperatur von 70° C hergestellt. Die Deformation unter Erwärmen dieser Probeplatte betrug 85° C.

Beispiel 5

10 Gew.% feine Polyäthylenterephthalat-Teilchen mit einem Schmelzpunkt von 287°C und einer mittleren Teilchengrösse von $5,7\text{ }\mu$ und gleichfalls 0,1 Gew.% Montanwachsestersalz ("E-Wachs" hergestellt von Hoechst A.G.) wurden zu Polyäthylenterephthalat-Pellets mit einer Eigenviskosität von 0,561, die 30 Gew.% Glasfasern (Faserlänge 0,3 mm) enthielten, zugegeben. Nach Vermischen in einem Umwälzer wurde das Formgemisch 2 Stunden bei 170°C getrocknet.

Dann wurde das Formgemisch unter Bildung einer Probeplatte unter Bedingungen einer Zylindertemperatur von 260 bis 270°C , einer Düsentemperatur von 250°C , einer Formtemperatur von 100°C bei einem Kühlzeitraum von 10 Sekunden und einem Gesamtzyklus von 19 Sekunden spritzgussgeformt. Der Formvorgang konnte sehr glatt und wirksam durchgeführt werden.

Patentansprüche

1. Formmasse, dadurch gekennzeichnet, dass sie Pellets aus Polyäthylenterephthalat und feine Teilchen aus Polyäthylenterephthalat mit einem Schmelzpunkt von wenigstens etwa 20° C höher als dem der Pellets aufweist.

2. Formmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie nicht mehr als 94 Gew.% Polyäthylenterephthalat und nicht weniger als 6 Gew.% feine Teilchen aus Polyäthylenterephthalat mit einem Schmelzpunkt von wenigstens etwa 20° C höher als dem der Pellets aufweist.

3. Formmasse nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Eigenviskosität des Polyäthylenterephthalats nicht mehr als 1,0 beträgt.

4. Formmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die feinen Teilchen aus Polyäthylenterephthalat einen Schmelzpunkt von etwa 285° C oder mehr und eine mittlere Teilchengrösse von etwa 50 μ oder weniger aufweisen.

5. Formmasse nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die feinen Teilchen aus Polyäthylenterephthalat einen Schmelzpunkt von etwa 285° C oder mehr und eine mittlere Teilchengrösse von etwa 50 μ oder weniger aufweisen.

6. Formmasse nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die feinen Teilchen aus Polyäthylenterephthalat durch Wärmebehandlung von Polyäthylenterephthalat bei einer Temperatur von 255° C oder mehr in einer Atmosphäre eines Inertgases unter Erhöhung seiner Schmelztemperatur auf eine Temperatur von 285° C oder mehr und anschliessendes Pulverisieren des wärmebehandelten Polyäthylenterephthalats hergestellt werden.

7. Formmasse nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die feinen Teilchen aus Polyäthylenterephthalat durch Wärmebehandlung von Polyäthylenterephthalat bei einer Temperatur von 255°C oder mehr in einer Atmosphäre eines Inertgases unter Erhöhung seines Schmelzpunktes auf eine Temperatur von 285°C oder mehr und anschliessendes Pulverisieren des wärmebehandelten Polyäthylenterephthalats hergestellt werden.

8. Formmasse nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die feinen Teilchen aus Polyäthylenterephthalat durch Wärmebehandlung von durch Strecken orientiertem Polyäthylenterephthalat bei einer Temperatur von nicht unter 255°C in einer Atmosphäre eines Inertgases unter Erhöhung seines Schmelzpunktes auf nicht unter 285°C und anschliessendes Pulverisieren des wärmebehandelten Polyäthylenterephthalats hergestellt werden.

9. Formmasse nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die feinen Teilchen aus Polyäthylenterephthalat durch Wärmebehandlung von durch Strecken orientiertem Polyäthylenterephthalat bei einer Temperatur von nicht weniger als 255°C in einer Atmosphäre eines Inertgases unter Erhöhung seines Schmelzpunktes auf nicht weniger als 285°C und anschliessendes Pulverisieren des wärmebehandelten Polyäthylenterephthalats hergestellt werden.

10. Verfahren zur Herstellung von Formkörpern, dadurch gekennzeichnet, dass eine Formmasse verwendet wird, die Polyäthylenterephthalat und feine Teilchen aus Polyäthylenterephthalat mit einem Schmelzpunkt von wenigstens etwa 20°C höher als dem der Pellets aufweist, die Formmasse zur Plastifizierung unter solchen Bedin-

gungen erhitzt wird, dass die feinen Teilchen praktisch nicht geschmolzen werden und die erhaltene plastifizierte Formmasse unter Bildung von Formkörpern geformt wird.